

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Тарасов Андрей Алексеевич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование влияния внедренных молекул ацетона на  
диэлектрические свойства оксида графита**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №19309

**Научный руководитель:**

Гребёнкина М. А.

Оценка научного руководителя

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Преподаватель практикума**

к.ф-м.н., Сорокин А.

М.

Оценка преподавателя практикума

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

**Куратор практикума:**

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Новосибирск 2020

Оглавление	
Введение.....	4
1. Теоретическая часть .....	6
1.1. Оксид графита (ОГ).....	6
1.2. Диэлектрическая проницаемость.....	6
1.3. Импедансная спектроскопия .....	9
2. Экспериментальная часть .....	10
3. Заключение .....	14
Список использованной литературы.....	15

## Аннотация

Целью работы являлось определение влияния внедрённых молекул ацетона на диэлектрические свойства оксида графита. Для этой цели были подготовлены образцы осушенного оксида графита и оксида графита с внедрёнными молекулами ацетона и измерен импеданс данных образцов на частотах 1 Гц – 7 МГц в температурном диапазоне  $-180^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$ . На основании полученных данных были рассчитаны частотные и температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследуемых материалов. Для проведения измерений была выбрана импедансная спектроскопия с методом параллельных пластин, что является оптимальным неразрушающим методом для измерений порошковых материалов в низкочастотном диапазоне при различных температурах. Было выяснено, что основной вклад в диэлектрические свойства вносят остаточные после осушения оксида графита молекулы и ионы воды, ацетон не оказывает влияние на температурную зависимость диэлектрического отклика, т.е. влияние ацетона слабое и для него отсутствуют коллективные эффекты вымораживания движения.

Ключевые слова: оксид графита, импедансная спектроскопия, метод параллельных пластин, частотная зависимость диэлектрической проницаемости, температурная зависимость диэлектрической проницаемости.

## Введение

Оксид графита (ОГ) представляет собой материал, образованный слоями графена с присоединёнными к ним кислородсодержащими функциональными группами. ОГ гидрофилен, т.е. в межплоскостное пространство ОГ могут внедряться молекулы воды и другие полярные молекулы. Несмотря на то, что данный материал известен с 1859 года, его структура точно не установлена. Опубликованы работы, в которых предлагается использовать ОГ для изготовления материалов для фильтрации энергозапасующих устройств, в электронике, оптике и т.д. [1].

Изучение диэлектрических свойств ОГ является актуальной проблемой, поскольку в диэлектрическом отклике материала содержится информация характере движения заряженных молекул, что позволяет уточнить его структуру. Также получение значения диэлектрической проницаемости и её зависимости от состава материала, частоты и температуры необходимо для потенциальных приложений ОГ в электронике. Существующие работы по исследованию диэлектрических свойств ОГ показывают, что диэлектрическая проницаемость существенно увеличивается при внедрении молекул воды, которые могут испытывать фазовый переход [2].

Для проведения подобного анализа подходит импедансная спектроскопия как неразрушающий метод, позволяющий проводить измерения на низких частотах в широком диапазоне температур. Изначально данный метод был разработан для исследований электрохимических схем. Однако позднее стало понятно, что он может оказаться полезным и при изучении твердых тел. С помощью импеданс-спектроскопии можно получить данные о транспорте носителей заряда в образце с учетом его микроструктуры и диэлектрических свойствах образца [3].

В начале данной работы приводится обзор литературы о структуре и свойствах ОГ. Далее представлены теоретические основы диэлектрической спектроскопии. В экспериментальной части приведены описание подготовки

образцов, методики измерений, показаны и проанализированы полученные результаты. В заключении изложены основные выводы данной работы. В качестве источников информации были использованы научные литература и статьи, перечень которых представлен в списке использованной литературы.

Целью данной работы является определение влияния внедрённых молекул ацетона на диэлектрические свойства ОГ. В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

- Подготовить образцы осушенного и интеркалированного ацетоном ОГ;
- Измерить частотную зависимость диэлектрической проницаемости образцов ОГ;
- Измерить температурную зависимость диэлектрической проницаемости образцов ОГ на различных частотах.

## 1. Теоретическая часть

### 1.1. Оксид графита (ОГ)

ОГ – материал слоистой структуры, который состоит из окисленных графеновых слоев, обладает высокой гидрофильностью благодаря большому количеству кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильные  $-OH$  и эпоксидные  $-O-$ ). Существует несколько способов получения ОГ, наиболее популярным является метод Хаммера, основная суть которого заключается в обработке графита азотной и серной кислотами [1].

Т.к. ОГ является слоистым материалом, то возможно проведение реакции интеркаляции. Интеркаляция представляет собой внедрение молекул в межслоевое пространство кристаллических веществ с сохранением структуры вещества-хозяина [4] (рис. 1).

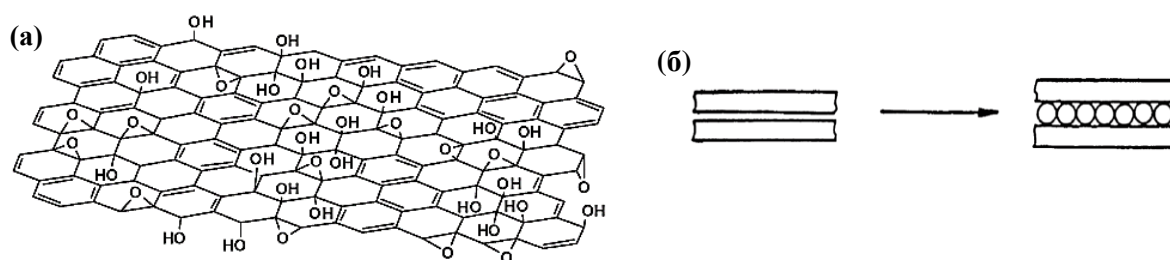


Рис. 1. (а) Структура ОГ (источник [1]); (б) схема реакции интеркаляции (источник [4]).

Диэлектрическая проницаемость нескольких слоёв оксида графита оценивается примерно равной 3 на частота 75 кГц [5]. Также на диэлектрические свойства ОГ оказывают влияние внедрённые молекулы воды, которые могут образовывать ионы  $H_3O^+$  и  $OH^-$ , что может вызвать увеличение диэлектрической проницаемости на несколько порядков [6].

### 1.2. Диэлектрическая проницаемость

Диэлектрики являются непроводниками электричества. Под действием приложенного электрического поля происходит Так же, как и в металлах, в

них могут возбуждаться индукционные заряды. Заряды в диэлектрике могут смещаться из своих положений равновесия лишь на небольшие расстояния, порядка атомных. Допустим, что диэлектрик состоит из электрически нейтральных молекул. Под действием приложенного электрического поля центр тяжести электронов в молекуле немного смещается относительно центра тяжести атомных ядер. Молекулы становятся электрическими диполями, ориентированными положительно заряженными концами в направлении электрического поля  $\vec{E}$ . В таком случае говорят, что диэлектрик поляризован, а само смещение положительных и отрицательных зарядов диэлектрика называется электрической поляризацией.

Для количественного описания поляризации диэлектрика используют вектор поляризации  $\vec{P}$  – дипольный момент материала  $\vec{p}$ , приходящийся на единицу его объёма  $\Delta v$ , возникающий при его поляризации [7]:

$$\vec{P} = \frac{\vec{p}}{\Delta v}. \quad (1)$$

Материальные уравнения устанавливают связь между электрическим полем  $\vec{E}$ , электрической индукцией  $\vec{D}$  и вектором поляризации  $\vec{P}$ :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_{ст} \vec{E}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная ( $\varepsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м [8]),  $\varepsilon_{ст}$  – статическая абсолютная диэлектрическая проницаемость для случая изотропного диэлектрика. Если диэлектрик анизотропный, то представленное уравнение записывается в тензорном виде. Если ввести безразмерную величину  $\chi$ , называемую диэлектрической восприимчивостью, то выражение (2) можно преобразовать следующим образом:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}, \quad \vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad \chi = \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (3)$$

Из полученных выражений следует:

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon_0 (1 + \chi), \quad \varepsilon = \frac{\varepsilon_{ст}}{\varepsilon_0}, \quad (4)$$

где  $\varepsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость. Данная величина называется относительной, т.к. она показывает, во сколько раз электрическое поле в диэлектрике больше поля в вакууме.

При переходе к переменному полю выражение для связи электрической индукции и электрического поля имеет вид, аналогичный статическому случаю, но диэлектрическая проницаемость становится частотно зависимой величиной. Кроме того диэлектрическая проницаемость является комплексной при рассмотрении переменного поля. При рассмотрении уравнения Максвелла, связывающее магнитное поле, электрический ток и электрическую индукцию, в дифференциальной форме, и, применив к нему метод комплексных амплитуд, закон Ома и материальное уравнение (3), к диэлектрической проницаемости добавляется мнимая часть  $(-i\frac{\sigma}{\omega})$ , поэтому удобно записать диэлектрическую проницаемость как комплексную величину:

$$\vec{D} = \varepsilon(\omega)\vec{E}, \quad \varepsilon^* = \varepsilon - i\frac{\sigma}{\omega} = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (5)$$

где  $\varepsilon^*$  – комплексная относительная диэлектрическая проницаемость,  $\sigma$  – проводимость,  $\omega$  – круговая частота переменного электрического поля,  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  - действительная и мнимая части комплексной относительной диэлектрической проницаемости соответственно [9].

Электрическая поляризация может осуществляться через разные механизмы. Выделяют упругую поляризацию, когда смещение заряженных частиц происходит на малые расстояния в пределах действия упругих сил, и релаксационную поляризацию, на совершение которой затрачивается энергия, полученная от тепловых колебаний. Механизмы поляризации также разделяются по типу смещаемых заряженных частиц: электронная, ионная, дипольная поляризации. Для каждого механизма поляризации имеется характерное время установления, т.е. время, за которое происходит определённое движение заряженных частиц в электрическом поле. Если электрическое поле меняется быстрее, чем происходит установление процесса поляризации, то говорят, что данный процесс «выключается» и перестаёт



вносить свой вклад в диэлектрический отклик материала. Также влияние некоторых механизмов поляризации зависит от температуры, т.к. при изменении температуры движение заряженных частиц может быть затруднено и они будут вносить меньший вклад в диэлектрическую проницаемость. Основными механизмами поляризации, вносящими вклад в диэлектрическую проницаемость при низкочастотном переменном электрическом поле и зависящими от температуры, являются ионно-релаксационная поляризация (смещение ионов на расстояния большие, чем размеры ионов, но меньшие, чем характерные размеры кристаллической решётки, время установления  $10^{-10}$  –  $10^{-6}$  с) и дипольно-релаксационная или ориентационная поляризация (ориентация дипольных молекул вдоль приложенного электрического поля, время установления зависит от величины собственного дипольного момента и температуры) [10,11].

### **1.3. Импедансная спектроскопия**

Выбор методов измерений диэлектрической проницаемости определяется частотным диапазоном, а также механическими свойствами материала, влияющими на возможности его обработки и достижение необходимой точности измерений. Применение конденсаторных и коаксиальных ячеек и волноводов различной конфигурации в диэлектрических измерениях требует некоторой подготовки исследуемых образцов, но не все материалы позволяют изготовить образец под конфигурацию ячейки. В таких случаях требуются неразрушающие методы измерений. Один из них – метод импедансной спектроскопии [12], который изначально был разработан для исследований электрохимических систем, но позже он оказался полезным при изучении твердых тел.

Импеданс – параметр электрической цепи, равный отношению действующего напряжения в электрической цепи к действующему току на входе этой цепи при синусоидальных напряжении и токе [13]. Исходные

данные импедансной спектроскопии состоят из  $Z_m$  – измеренного импеданса системы с образцом, который пересчитывается в ёмкость образца. Измерительная система рассматривается как параллельное соединение измерительного конденсатора ( $C_x$ ) и паразитной ёмкости установки ( $C_p$ ) (рис. 2). Паразитная ёмкость была определена заранее через измерение импеданса образца с известной диэлектрической проницаемостью (фторопласт-4). Диэлектрическая проницаемость образца определяется следующим образом:

$$C_m^* = \frac{-i}{\omega Z_m} = C_x^* + C_p^*, \quad C_x^* = C_m^* - C_p^* = \frac{S \varepsilon_x^* \varepsilon_0}{d}, \quad (6)$$

$$C_p^* = C_{me}^* - \frac{S \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{фторопласт}}}{d},$$

где  $\omega$  – круговая частота электрического поля,  $C_m^*$  – комплексная ёмкость системы с образцом,  $C_p^*$  – комплексная паразитная ёмкость,  $C_{me}^*$  – комплексная ёмкость измерительного конденсатора с фторопластом ( $\varepsilon_{\text{фторопласт}} = 2,1$ ),  $C_x^*$  – комплексная ёмкость конденсатора с образцом,  $S$  и  $d$  – площадь и расстояние между обкладками измерительного конденсатора.

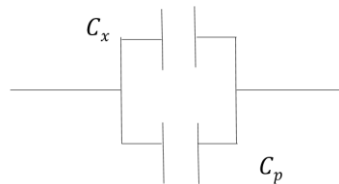


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема экспериментальной установки.  $C_x$  – измерительный конденсатор с образцом;  $C_p$  – паразитная ёмкость.

## 2. Экспериментальная часть

В данной работе был исследован ОГ, синтезированный модифицированным методом Хаммерса. Был рассмотрен осушенный ОГ (ОГ1) и ОГ с внедрёнными молекулами ацетона (ОГ2). Образцы были синтезированы в лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН. Состав полученного материала был определён элементным CHNS-анализом в ИНХ СО РАН как  $\text{CO}_{0,86}\text{H}_{0,74}$ .

Порошок ОГ был разделён на два образца, которые были осушены для удаления интеркалированных и адсорбированных из воздуха молекул воды. (опиши, как проводилось осушение). Далее образец ОГ1 был помещён в закрытую ёмкость с молекулярным ситом для предотвращения повторной интеркаляции воды. Для образца ОГ2 после осушения в течении 3 суток проводилась интеркаляция ненасыщенными парами ацетона ( $C_3H_6O$ ). Для этого колба с ацетоном соединялась с ёмкостью, в которой находился ОГ2, подогреваемый на водяной бане до 30-40°C. В системе с помощью форвакуумного насоса было создано пониженное давление для обеспечения переноса паров ацетона к образцу. После завершения процедуры образец ОГ2 так же хранился в ёмкости с молекулярным ситом. В таблице представлены результаты осушения и интеркаляции ОГ, полученные путём взвешивания образцов после каждого этапа подготовки.

Таблица – Изменение массы образцов ОГ после осушения и интеркаляции и массовое содержание ацетона для ОГ2.

Образец	Исходная масса, мг	Масса после осушения, мг	Масса после интеркаляции, мг	Содержание ацетона, масс.%
ОГ1	263,3	223,0	–	–
ОГ2	285,5	241,4	251,7	4,1

Измерения импеданса было осуществлено с помощью метода параллельных пластин. Для этого исследуемый образец помещался в ячейку, которая представляет собой плоский конденсатор с обкладками  $d = 16,13$  мм, образованный двумя медными пуансонами. Пуансоны стягиваются, чтобы обеспечить контакт между частицами порошка и отсутствие воздушных областей. На данной ячейке закреплена термопара хромель-алюмель.

На рис. 3 приведена схема экспериментальной установки. В вакуумную камеру помещается образец. Из неё выкачивается воздух с помощью подключенного к ней форвакуумного насоса. Азотная ловушка обеспечивает более высокий вакуум. К термопаре подключен нормализатор сигнала для увеличения сигнала. Регистрация и обработка значений температуры, полученных с нормализатора, проводилась с помощью микроконтроллера Arduino MEGA 2560. Для каждого образца было проведено 2 цикла

охлаждение/нагрев со средней скоростью изменения температуры  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{с}$  в диапазоне  $-180^{\circ}\text{C} - 25^{\circ}\text{C}$ . Измерения импеданса осуществлялись с помощью потенциостата-гальваностата BioLogic SP-300 на частотах 1 Гц – 7 МГц.

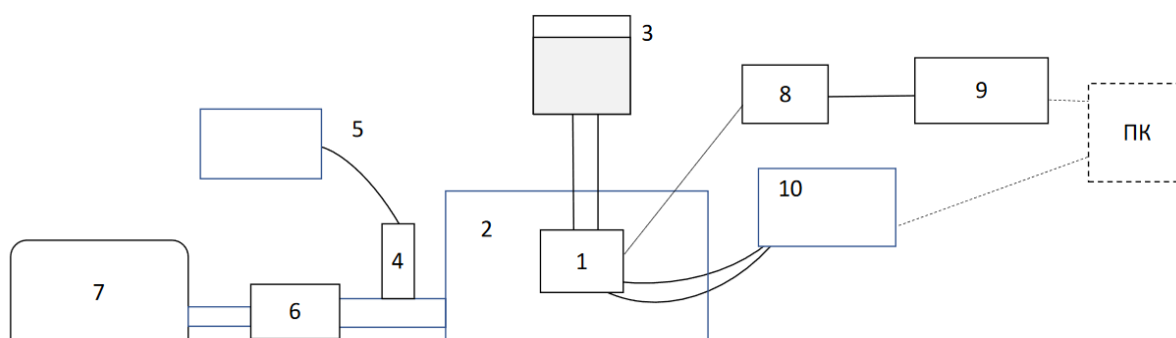


Рис. 3. Схема установки. 1 - измерительная ячейка; 2 - вакуумная камера; 3 - криостат с жидким азотом; 4 - терморезистивный датчик; 5 – вакуумметр; 6 - азотная ловушка; 7 - форвакуумный насос; 8 - нормализатор сигнала терморезистивного датчика; 9 – микроконтроллер; 10 - потенциостат-гальваностат; ПК – персональный компьютер.

Результаты проведённой работы составили частотные (рис. 4) и температурные зависимости (рис. 5) диэлектрической проницаемости ОГ. Можно видеть, что диэлектрическая проницаемость для каждого из образцов достигает больших значений  $\sim 10^5$  (рис. 4), что может быть вызвано остаточными молекулами и ионами  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , на которые распадаются молекулы воды [6]. Ионы в межплоскостном пространстве под действием электрического поля расходятся к слоям ОГ, образуя систему конденсаторов, что вызывает существенное увеличение диэлектрической проницаемости. Можно видеть наличие механизма поляризации с частотой около 500 Гц для ОГ1 и 1 кГц для ОГ2. Смещение механизма поляризации в высокочастотную сторону может быть связано с влиянием молекул ацетона. При понижении температуры значения диэлектрической проницаемости становятся  $\approx 3$  на всех частотах. Это показывает, что произошло вымораживание движения внедрённых молекул и ионов и значения диэлектрической проницаемости упали до значений матрицы-хозяина ОГ, которые соответствуют литературным данным [5].

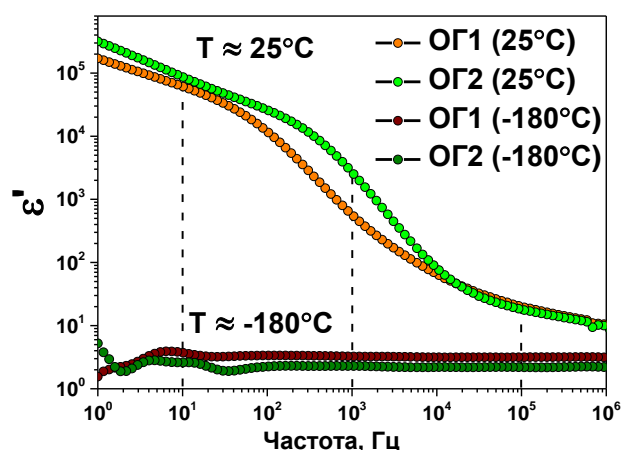


Рис. 4. Частотная зависимость действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости осушенного ОГ (ОГ1) и ОГ с внедрёнными молекулами ацетона (ОГ2) при комнатной и пониженной температурах. Прерывистыми линиями помечены частоты, на которых рассматривалась температурная зависимость диэлектрических свойств образцов.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 5) также имеют схожий вид для обоих образцов. При понижении температуры ниже  $-30^\circ\text{C}$  происходит значительное уменьшение значений диэлектрической проницаемости, что может быть связано с вымораживанием движения внедренных молекул и ионов воды, а также молекул ацетона для ОГ2. При повышении температуры значения диэлектрической проницаемости возвращаются к исходным значениям при более высокой температуре. Это может быть вызвано переохлаждением внедренных молекул. Исходя из представленных данных, поведение температурной зависимости диэлектрической проницаемости обусловлено влиянием молекул и ионов воды, оставшихся в межплоскостном пространстве ввиду недостаточного осушения образцов. Внедренные молекулы ацетона увеличивают значение диэлектрической проницаемости на частотах около 1 кГц, но не наблюдается коллективных эффектов вымораживания движения около температуры кристаллизации ацетона ( $-95^\circ\text{C}$ ), т.е. либо вклад ацетона в диэлектрический отклик слишком слабый, либо молекулы ацетона одиночные и не образуют между собой связанной структуры.

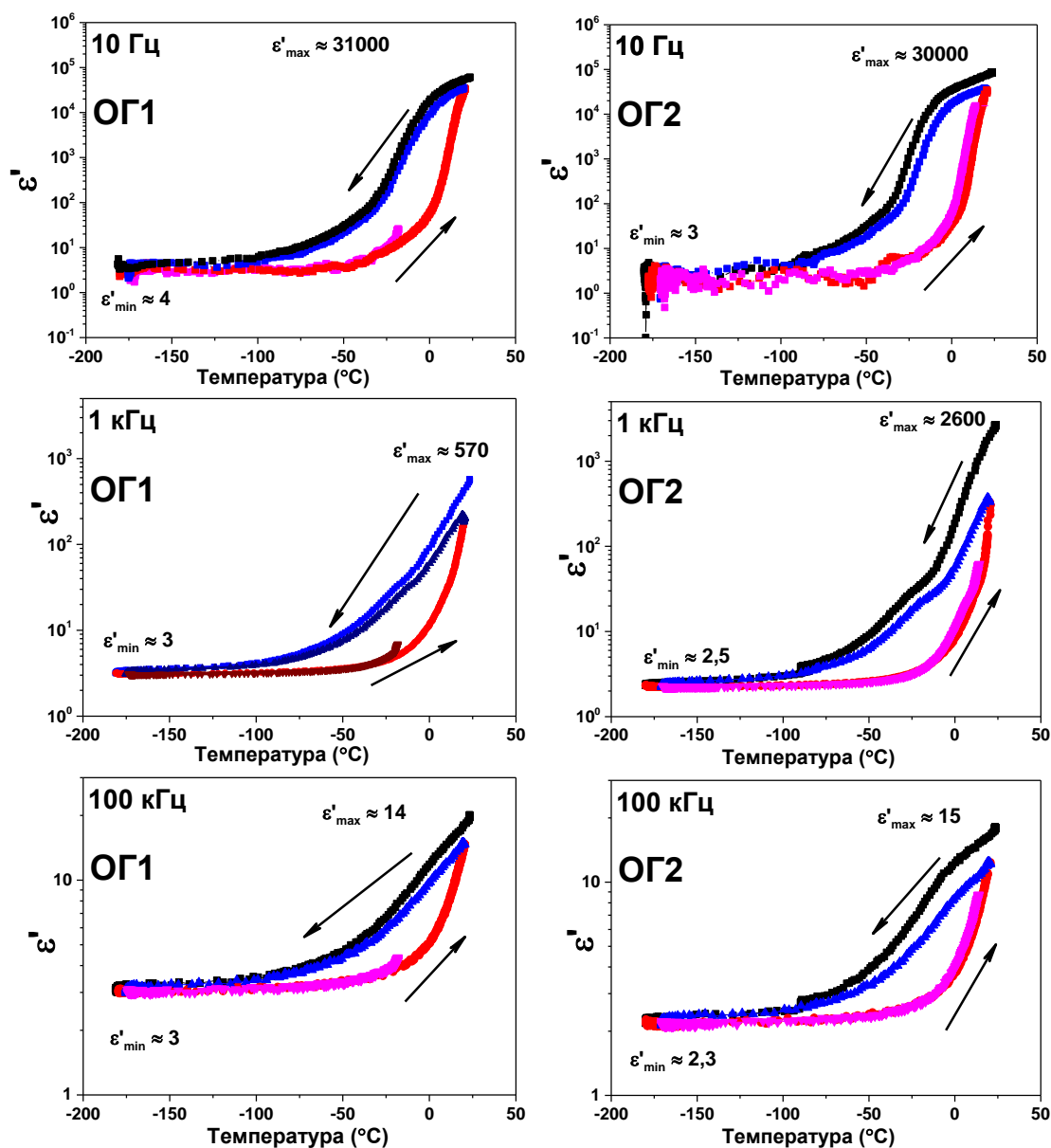


Рис. 5. Температурные зависимости действительной части комплексной относительной диэлектрической проницаемости осушенного ОГ (ОГ1) и ОГ с внедрёнными молекулами ацетона (ОГ2) на частотах 10 Гц, 1 кГц и 100 кГц.

### 3. Заключение

В данной работе было проведено исследование частотной и температурной зависимостей диэлектрической проницаемости осушенного оксида графита и оксида графита с внедрёнными молекулами ацетона. В результате были сделаны следующие выводы:

1. Внедренные молекулы ацетона оказывают слабое влияние на диэлектрический отклик оксида графита на частотах около 1 кГц.
2. Большие значения диэлектрической проницаемости на низких частотах обусловлены влиянием внедренных молекул воды и ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$ , которые присутствуют из-за недостаточного осушения исходных образцов оксида графита.
3. Снижение значений диэлектрической проницаемости при уменьшении температуры вызвано вымораживанием движения внедренных молекул и ионов воды для осушенного оксида графита, а также молекул ацетона для интеркалированного оксида графита. Влияние ацетона на температурную зависимость диэлектрической проницаемости оксида графита не обнаружено.

### **Список использованной литературы**

1. Dreyer D.R. et al. The chemistry of graphene oxide // *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.* 2015. P. 61–95.
2. Talyzin A. V. et al. Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials // *Carbon N. Y.* 2017. Vol. 115. P. 430–440.
3. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика Твердого Тела Т.1. 2000. 616 С.
4. Lagaly G., Ogawa M., Dékány I. Chapter 7.3 Clay Mineral Organic Interactions // *Dev. Clay Sci.* 2006. Vol. 1, № С. P. 309–377.
5. Salomão F.C. et al. Determination of High-Frequency Dielectric Constant and Surface Potential of Graphene Oxide and Influence of Humidity by Kelvin Probe Force Microscopy // *Langmuir.* 2015. Vol. 31, № 41. P. 11339–11343.
6. Yu J. et al. Proton conductance and dielectric relaxation in hydrated graphite oxide, studied with impedance spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112, № 17.
7. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. III. Электричество. 4th-е издани ed. М.: ФИЗМАТЛИТ; Издательство МФТИ, 2004. 656 С.

8. Mohr P.J., Newell D.B., Taylor B.N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014 // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2016. Vol. 45, № 4.
9. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоритическая физика. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд., М.: Гл. ред. физ.-мат. лит., 1982. 621 С.
10. Малышкина И.А. Основы метода диэлектрической спектроскопии. М.: Физический факультет МГУ, 2012. 80 С.
11. Материалы электронной техники: Учеб. для студ. вузов по спец. электронной техники. 3-е изд. СПб.: Лань, 2001. 368 С.
12. Родионова О.В. Метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости почвогрунтов в широкой полосе частот: дис. канд. физ.-мат. н. Омск, 2016.
13. ГОСТ Р 52002-2003. Электротехника. Термины и определения основных понятий. 2003.